

JAP20 Rec'd PCT/PTO 08 AUG 2006

明 細 書

アルカリ蓄電池

5 技術分野

本発明は、アルカリ電解液を有するアルカリ蓄電池に関する。

背景技術

近年、アルカリ蓄電池は、ポータブル機器や携帯機器などの電源として、また、
10 電気自動車やハイブリッド自動車などの電源として注目されている。このようなアルカリ蓄電池としては、様々のものが提案されているが、このうち、水酸化ニッケルを主体とした活物質からなる正極と、水素吸蔵合金を主成分とした負極と、水酸化カリウムなどを含むアルカリ電解液とを備えるニッケル水素二次電池は、エネルギー密度が高く、信頼性に優れた二次電池として急速に普及している。

15 ところで、ニッケル水素二次電池では、従来より、充放電を繰り返すと自己放電特性が低下（悪化）してしまう問題がある。これに対し、近年、充放電を繰り返した後においても、自己放電特性が良好なニッケル水素二次電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

特許文献1：特開2001-313066号公報

20 特許文献1では、正極及び負極から溶出した金属イオンがセパレータ上に析出し、この導電性析出物によって正極と負極との間に連続した導電パスが形成されてしまうことを指摘している。すなわち、両電極間に生じる導電パスが、自己放電特性の低下の要因であると指摘している。詳細には、セパレータに保持される電解液の量が減少（液枯れ）すると、電解液に溶出した金属イオンがセパレータ上に析出
25 し易くなることを指摘している。そこで、特許文献1では、電池組立時において、セパレータに保持される電解液の量を 15 mg/cm^2 以上とすることで、充放電を繰り返し行っても、セパレータに保持される電解液の液枯れが発生しないようにしている。このように、セパレータの液枯れを防止することにより、正極及び負極が

ら溶出した金属イオンがセパレータ上に析出するのを抑制し、ひいては自己放電特性を良好にするものである。

さらに、特許文献1には、セパレータの比表面積を $0.60 \text{ (m}^2/\text{g)} \sim 0.90 \text{ (m}^2/\text{g)}$ の範囲とし、目付を $60 \text{ (g/m}^2) \sim 85 \text{ (g/m}^2)$ の範囲とすることにより、自己放電特性を良好にできることが開示されている。具体的には、
5 特許文献1では、 1.3 A (2 C) で30分充電し、 1.3 A (2 C) で電池電圧が 1 V になるまで放電する充放電サイクルを200サイクル行った電池について、自己放電特性を評価している。すなわち、特許文献1の電池は、200サイクルの充放電を行った後でも、良好な自己放電特性を維持することができる。

10

発明の開示

発明が解決しようとする課題

しかしながら、近年、ニッケル水素二次電池などのアルカリ蓄電池について（特に、電気自動車やハイブリッド自動車などの電源に用いる場合）、電池寿命の長期化
15 の要求が高まっている。これに対し、特許文献1の電池について、上記の充放電条件で1000サイクルの充放電を行った後、自己放電特性を評価した場合には、良好な自己放電特性を得ることができないものがあった。すなわち、特許文献1の電池では、長期間にわたって充放電を行った後には、良好な自己放電特性を維持することができないものがあった。

20 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することができるアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

その解決手段は、正極、負極、セパレータ、及びアルカリ性の電解液を備える
25 アルカリ蓄電池であって、上記セパレータは、複数の抄紙ウェブ層が積層された不織布からなり、その目付を $A \text{ (g/m}^2)$ 、比表面積を $B \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、厚みを $C \text{ (mm)}$ としたとき、 $8.8 \leq A \times B \times C \leq 15.2$ の関係を満たしてなるアルカリ蓄電池である。

本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータが、複数の抄紙ウェブ層を積層した不織布からなる。セパレータとして、複数の抄紙ウェブ層を積層した不織布を用いたアルカリ蓄電池は、単層の不織布を用いた場合に比して、自己放電特性が良好となる。これは、複数の抄紙ウェブ層を積層した不織布を用いることで、抄紙ウェブ層の層間において不連続面が多くなるため、両極間を連結する導電パスが形成され難くなるためであると考えられる。

さらに、本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータが、目付を A (g/m^2)、比表面積を B (m^2/g)、厚みを C (mm)としたとき、 $8.8 \leq A \times B \times C \leq 15.2$ の関係を満たしている。本発明者は、セパレータの繊維に沿って形成される正極と負極との間のパス（以下、これを電極間パスともいう）を長くすることによって、両極間を連結する導電パスが形成され難くなると考えた。そこで、セパレータの目付 A (g/m^2)、比表面積 B (m^2/g)、及び厚み C (mm)の3つの要素に注目して調査した結果、これらを掛け合わせた値 $A \times B \times C$ が大きくなるにしたがって、自己放電特性が良好となることを見出した。詳細には、 $A \times B \times C \geq 8.8$ の関係を満たすセパレータを用いることにより、アルカリ蓄電池の自己放電特性を良好とすることができる。これは、 $A \times B \times C \geq 8.8$ とすることで、電極間パスを十分に確保することができ、両極間を連結する導電パスの形成を抑制できるためと考えられる。

従って、本発明のアルカリ蓄電池は、両極間を連結する導電パスが極めて形成され難く、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することができる。

また、上述のように、自己放電特性を良好にするためには $A \times B \times C$ の値を大きくすれば良い。しかしながら、 $A \times B \times C$ の値を大きくし過ぎると、セパレータの繊維密度が大きくなり過ぎて（空隙部が少なくなる）、セパレータの通気度が低下してしまい、アルカリ蓄電池の内圧が上昇してしまう虞がある。これに対し、本発明のアルカリ蓄電池では、 $A \times B \times C \leq 15.2$ の関係を満たすセパレータを用いているため、セパレータの通気度の低下を抑制することができ、ひいては、アルカリ蓄電池の内圧上昇を抑制することができる。

なお、抄紙ウェブ層とは、スラリーから網で抄紙した繊維の集合体であって、

1層のシート状になっているものをいう。また、本発明のセパレータをなす不織布は、湿式不織布及び乾式不織布のいずれであっても良い。

本発明のアルカリ蓄電池としては、例えば、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-亜鉛電池等が挙げられ、特に、電気自動車やハイブリッド自動車に好適である。

さらに、上記のアルカリ蓄電池であって、前記セパレータをなす前記不織布は、目付、比表面積、厚み、及びスルホン化度のうち少なくともいずれかについて異なる抄紙ウェブ層を複数有してなるアルカリ蓄電池とすると良い。

本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータをなす不織布が、目付、比表面積、厚み、及びスルホン化度のうち少なくともいずれかについて異なる抄紙ウェブ層を複数有している。このように、性質の異なる複数の抄紙ウェブ層によってセパレータ（不織布）を構成することにより、アルカリ蓄電池の特性を向上させることができる。

例えば、正極側に比して負極側から多くの導電析出物が析出する場合には、セパレータをなす不織布のうち、正極側の抄紙ウェブ層に比して負極側の抄紙ウェブ層の目付を大きくすることにより、効率良く導電パスの形成を抑制することができる。このように、1つのセパレータにおいて、選択的に抄紙ウェブ層の目付を大きくすることは、全ての抄紙ウェブ層の目付を大きくする場合に比して、セパレータ全体の繊維密度の上昇を抑制することができる。このため、セパレータの通気度の低下を抑制でき、ひいては、アルカリ蓄電池の内圧上昇を抑制することができる。

また、1つのセパレータ（不織布）を構成する抄紙ウェブ層について、スルホン化度（繊維中に含まれるSの原子数／繊維中に含まれるCの原子数）を異ならせた場合は、スルホン化度の大きい抄紙ウェブ層によってセパレータ内に電解液を確保しつつ、スルホン化度の小さい抄紙ウェブ層によって通気を確保することができる。

さらに、上記いずれかのアルカリ蓄電池であって、前記電解液の液量を、前記正極の理論容量1Ahあたり3.0（g）以上3.5（g）以下としてなるアルカリ蓄電池とすると良い。

アルカリ蓄電池では、充放電の繰り返しにより、電解液が、正極活物質結晶格子間や電極の膨潤により生じた電極空間に取り込まれ、セパレータ中の電解液が不足してしまう問題がある。セパレータ中の電解液が不足（液枯れ）すると、電解液に溶出した金属イオンがセパレータ上に析出し易くなり、ひいては、両電極間を連結する導電パスが形成されてしまう虞がある。これに対し、本発明のアルカリ蓄電池では、電解液の液量を、正極の理論容量1 Ahあたり3.0 (g)以上としている。これにより、セパレータの液枯れを防止することができ、ひいては、自己放電特性を良好にすることができる。

また、電解液の量を多くするほど、セパレータの液枯れを抑制することができるが、電解液の量を多くし過ぎると、セパレータの通気度が低下してしまい、アルカリ蓄電池の内圧が上昇してしまう虞がある。これに対し、本発明のアルカリ蓄電池では、電解液の液量を、正極の理論容量1 Ahあたり3.5 (g)以下としているので、セパレータの通気度の低下を抑制することができ、ひいては、アルカリ蓄電池の内圧上昇を抑制することができる。なお、正極の理論容量は、例えば、正極活物質として水酸化ニッケルを用いた場合は、水酸化ニッケル1 gあたり289 mAhとして計算した容量となる。

さらに、上記いずれかのアルカリ蓄電池であって、前記セパレータは、無水硫酸によるスルホン化親水処理が施されてなるアルカリ蓄電池とすると良い。

本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータにスルホン化親水処理が施されているため、保液性が良好となり、液枯れを防止することができる。特に、無水硫酸によるスルホン化親水処理を用いているため、セパレータを構成する繊維の内部にまでスルホン化させることができ、保液性を高めることができる。さらに、無水硫酸によるスルホン化親水処理は、処理後、未反応硫酸を洗浄する必要がないため、処理工程を簡略できる点においても好ましい。

さらに、上記のアルカリ蓄電池であって、前記抄紙ウェブ層は、少なくともスルホン化度の異なる2種類の繊維を有してなるアルカリ蓄電池とすると良い。

本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータをなす抄紙ウェブ層は、少なくともスルホン化度の異なる2種類の繊維を有している。すなわち、親水性の異なる繊維

によって抄紙ウェブ層を構成しているため、抄紙ウェブ層内、ひいてはセパレータ内において、電解液を偏在させることができる。具体的には、スルホン化度が高い繊維に電解液を集中して保持させることにより、スルホン化度が低い繊維の周りに通気路を形成することができる。従って、保液性及び通気性を共に良好とすることができる。

なお、スルホン化度は、(繊維中に含まれるS原子の数) / (繊維中に含まれるC原子の数) によって得られる値である。また、セパレータをなす繊維のスルホン化度は、例えば、公知の蛍光X線測定装置を用いてS元素の強度比を測定し、この強度比から算出することができる。

さらに、上記いずれかのアルカリ蓄電池であって、前記複数の抄紙ウェブ層は、それぞれ、分割型複合繊維を30重量%以上50重量%以下含有してなるアルカリ蓄電池とすると良い。

本発明のアルカリ蓄電池では、セパレータをなす複数の抄紙ウェブ層が、それぞれ、分割型複合繊維を30重量%以上50重量%以下含有している。分割型複合繊維を30重量%以上含有させることにより、電極間パスを大きくすることができ、電極間を連結する導電パスの形成を抑制することができる。さらに、50重量%以下とすることにより、セパレータの繊維密度が大きくなり過ぎないようにしている。これにより、セパレータの通気度の低下を抑制し、アルカリ蓄電池の内圧の上昇を抑制することができる。

なお、分割型複合繊維とは、2種以上の異なる成分を複合紡糸し、布状にした後、分割して得られる極細繊維をいう。

さらに、上記のアルカリ蓄電池であって、前記分割型複合繊維は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンから選択した少なくとも2種類の繊維からなるアルカリ蓄電池とすると良い。

本発明のアルカリ蓄電池では、各抄紙ウェブ層に含まれる分割型複合繊維は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンから選択した少なくとも2種類の繊維からなる。これらの繊維からなる分割型複合繊維は高融点であるため、不織布を作成する過程において熱を加えた場合で

も、分割型複合繊維の結晶形態が崩れにくく、地合を良好に保つことができる。従って、このような分割型複合繊維を30重量%以上50重量%以下含有させることにより、電極間パスを十分に大きくすることができ、電極間を連結する導電パスの形成を抑制することができる。

5

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1, 2にかかるアルカリ蓄電池10の斜視破断図である。

第2図は、実施例1, 2にかかるアルカリ蓄電池10の極板群12の構成を示す図であり、蓋11bの上面11cに沿う方向に切断した断面図である。

10 第3図は、実施例1にかかるアルカリ蓄電池10について、セパレータ12dの目付Aと試験後残存SOCとの関係を示すグラフである。

第4図は、実施例1にかかるアルカリ蓄電池10について、セパレータ12dの比表面積Bと試験後残存SOCとの関係を示すグラフである。

15 第5図は、実施例1にかかるアルカリ蓄電池10について、(目付A×比表面積B×厚みC)と試験後残存SOCとの関係、及び(目付A×比表面積B×厚みC)と内圧との関係を示すグラフである。

第6図は、実施例2にかかるアルカリ蓄電池10について、正極の理論容量1Ahあたりの電解液量と試験後残存SOCとの関係、及び正極の理論容量1Ahあたりの電解液量と内圧との関係を示すグラフである。

20 符号の説明

10, 20 アルカリ蓄電池

11 ケース

12 極板群

12b 正極

25 12c 負極

12d セパレータ

12f 第1抄紙ウェブ層

12g 第2抄紙ウェブ層

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施例について、図面を参照しつつ説明する。

実施例 1

- 5 本実施例 1 のアルカリ蓄電池 10 は、図 1 に示すように、蓋 11 b を備えるケース 11 と、ケース 11 内に配置された極板群 12 及び電解液（図示せず）と、蓋 11 b に固設された安全弁 13 と、正極端子 14 及び負極端子 15 とを備える角形密閉式アルカリ蓄電池である。

- 10 極板群 12 は、図 2 に示すように、袋状のセパレータ 12 d（ハッチングは省略する）と正極 12 b と負極 12 c とを備える。このうち、正極 12 b は袋状のセパレータ 12 d 内に挿入されており、セパレータ 12 d 内に挿入された正極 12 b と、負極 12 c とが交互に積層されている。

- 15 正極 12 b は、活物質支持体と、活物質支持体に支持された正極活物質とを備える。活物質支持体は、集電体としても機能し、例えば、発泡ニッケルなどの金属多孔体や、パンチングメタルなどを用いることができる。正極活物質には、例えば、水酸化ニッケルとコバルトとを含む活物質を用いることができる。

本実施例 1 では、水酸化ニッケルを含む活物質ペーストを発泡ニッケル（活物質支持体）に充填し、乾燥、加圧、切断することによって、正極 12 b を作成した。

- 20 負極 12 c には、水素吸蔵合金や水酸化カドミウムなどを負極構成材として含むものを用いることができる。本実施例 1 では、水素吸蔵合金を含むペーストを導電性の支持体に塗布し、乾燥、加圧、切断することによって、負極 12 c を作成した。

- 25 電解液には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられている電解液を使用できる。具体的には、例えば、KOH を含む比重 1.2 ～ 1.4 のアルカリ水溶液を用いることができる。本実施例 1 では、電解液として、KOH を溶質の主成分とする比重 1.3 のアルカリ水溶液を用いた。さらに、本実施例 1 では、このような電解液の液量を、正極の理論容量 1 Ah あたり 3.2 g としている。なお、本実施例 1 では、正極の理論容量は、正極活物質中の水酸化ニッケル 1 g あたり 289 mAh として

計算している。

セパレータ 1 2 d には、親水化处理された合成繊維からなる不織布を用いることができる。具体的には、セパレータ 1 2 d として、スルホン化や界面活性剤の塗布などによって親水性を付与したポリオレフィン系不織布やエチレンビニルアルコール共重合体不織布などを用いることができる。

本実施例 1 では、セパレータ 1 2 d は、図 2 に拡大して示すように、第 1 抄紙ウェブ層 1 2 f と第 2 抄紙ウェブ層 1 2 g とが積層された不織布からなる。第 1 抄紙ウェブ層 1 2 f と第 2 抄紙ウェブ層 1 2 g とは、同一の抄紙ウェブ層であり、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる分割型複合繊維を 30 重量%含有している。

さらに、セパレータ 1 2 d は、スルホン化親水处理が施されており、後述するように、第 1, 第 2 抄紙ウェブ層 1 2 f, 1 2 g に含まれるポリプロピレン繊維とポリエチレン繊維とのスルホン化度 (S の原子数 / C の原子数) が、それぞれ異なっている。

このようなセパレータ 1 2 d は、次のようにして製造した。まず、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる、分割型複合繊維と非分割型繊維とを、重量比 3 : 7 の割合で混合した後、0.01 ~ 0.6 mass % となるように水に分散させて、スラリーを調整する。次いで、湿式抄紙機を用いて、スラリーから第 1 抄紙ウェブを作成する。次いで、この第 1 抄紙ウェブについて加熱処理等を施し、第 1 抄紙ウェブ層 1 2 f を作成する。さらに、これと同様にして、第 2 抄紙ウェブ層 1 2 g を作成する。次いで、第 1 抄紙ウェブ層 1 2 f と第 2 抄紙ウェブ層 1 2 g とを積層した後、脱水処理、熱処理等を行って、湿式不織布を製造した。その後、この湿式不織布について、無水硫酸によってスルホン化处理を行い、セパレータ 1 2 d を得た。

なお、セパレータ 1 2 d をなす不織布は、ポリプロピレン繊維やポリエチレン繊維など、スルホン化反応速度の異なる繊維によって構成されている。このため、スルホン化处理を施したセパレータ 1 2 d は、スルホン度の異なる複数の繊維によって構成することができた。具体的には、第 1, 第 2 抄紙ウェブ層 1 2 f, 1 2 g に含まれるポリプロピレンとポリエチレンとのスルホン化度 (繊維中に含まれる S の原子数 / 繊維中に含まれる C の原子数) は、それぞれ、 3.6×10^{-3} と 1.9

$\times 10^{-3}$ とであった。なお、スルホン化度は、公知の蛍光X線測定装置を用いてS元素の強度比を測定し、この強度比に基づいて算出した。

本実施例1では、上述のような製造方法により、目付、比表面積、及び厚みをそれぞれ異ならせた6種類のセパレータ12dを作成した(表1参照)。具体的には、
 5 目付をA (g/m^2)、比表面積をB (m^2/g)、厚みをC (mm) としたとき、(A, B, C) = (84, 0.42, 0.18), (64, 0.72, 0.19), (55, 1.03, 0.21), (81, 0.74, 0.20), (77, 0.99, 0.20), (87, 0.88, 0.21) とした6種類のセパレータ12dを作成した。そして、これら6種類のセパレータ12dを、それぞれ袋状とした。なお、セパレータ
 10 12dの比表面積は、窒素吸着によるBET法(JIS Z8830)を用いて測定したものである。また、セパレータ12dの厚みは、20cm \times 20cmの試験片2枚につき、各8点ずつ、計16点の測定位置について、マイクロメータ(JIS B7502 0 \sim 25mm)を用いて測定し、これらの測定値の平均値を用いている。

15 [表1]

目付A (g/m^2)	比表面積B (m^2/g)	厚みC (mm)	A \times B \times C	残存SOC (%)	内圧 (MPa)
84	0.42	0.18	6.4	18	0.32
64	0.72	0.19	8.8	25	0.38
55	1.03	0.21	11.9	28	0.40
81	0.74	0.20	12.0	29	0.48
77	0.99	0.20	15.2	34	0.59
87	0.88	0.21	16.1	34	0.85

(アルカリ蓄電池10の作製)

まず、袋状とした6種類のセパレータ12dから1種類を選択し、選択した複数のセパレータ12d内に、それぞれ正極12bを挿入する。次いで、正極12b
 20 が挿入された複数のセパレータ12dと複数の負極12cとを交互に積層し、極板群12を作成する。次いで、この極板群12をケース11内に挿入した後、比重1.3のアルカリ水溶液を注液する。次いで、正極端子14と正極12bとをリード線で接続すると共に、負極端子15と負極12cとをリード線で接続する。その後、

安全弁 13 を備える蓋 11 b によって、ケース 11 を封口して、アルカリ蓄電池 10 を作製した。

さらに、残りの 5 種類のセパレータ 12 d をそれぞれ用い、上述のようにして、セパレータ 12 d のみが異なる 5 種類のアルカリ蓄電池 10 を作製した。このよう
5 にして、セパレータ 12 d のみが異なる 6 種類のアルカリ蓄電池 10 を作製した。
なお、6 種類のアルカリ蓄電池 10 は、いずれも電池容量が 6.5 Ah になるよう
に作製している。

(自己放電特性評価試験)

このような 6 種類のアルカリ蓄電池 10 について、それぞれ、自己放電特性評
10 価試験を行った。まず、6 種類のアルカリ蓄電池 10 について、それぞれ、充放電
を 1000 サイクル行った。なお、2C (13 A) で 30 分充電し、2C (13 A)
で電池電圧が 1 V になるまで放電する充放電を 1 サイクルとしている。その後、そ
れぞれのアルカリ蓄電池について、0.6C (3.9 A) の電流で SOC (S t a
t e O f C h a r g e) 60% まで充電し、45℃の雰囲気下に 1 週間放置し
15 た。ここで、1C = 6.5 A, SOC 100% = 6.5 Ah である。

次いで、0.3C (1.95 A) で電池電圧が 1.0 V になるまで放電した後、
それぞれのアルカリ蓄電池 10 の残存 SOC (%) を測定した。また、それぞれの
アルカリ蓄電池 10 について、2 A で 4 時間充電したときの最大の内圧 (MP a)
を測定 (以下、この値を単に内圧という) した。この結果を表 1 に示す。

20 特に、本実施例 1 では、長期間にわたって良好な自己放電特性を得られるか否
かを調査するために、1000 サイクルという極めて多数サイクルの充放電を行っ
ていることに注目すべきである。

本実施例 1 では、試験後の残存 SOC が 25% 以上のアルカリ蓄電池 10 を、
自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池と評価した。また、内圧が 0.6 MP a 以下
25 のアルカリ蓄電池 10 を、内圧特性が良好なアルカリ蓄電池と評価した。このよう
な評価基準に基づいて、表 1 の結果について考察すると、目付 84 (g/m^2)、比
表面積 0.42 (m^2/g)、厚み 0.18 (mm) のセパレータ 12 d を用いたア
ルカリ蓄電池 10 (表中最上段) では、試験後の残存 SOC が 18% にまで低下し

てしまい、自己放電特性が好ましくない結果となった。

これに対し、その他のセパレータ 12 d を用いた 5 種類のアルカリ蓄電池 10 では、試験後の残存 SOC が 25 % 以上となり、自己放電特性が良好であった。しかしながら、このうち、目付 87 (g/m^2)、比表面積 0.88 (m^2/g)、厚み 0.21 (mm) のセパレータ 12 d を用いたアルカリ蓄電池 10 (表中最下段) では、内圧が 0.85 MPa と大きく上昇してしまい、内圧特性が好ましくなかった。

ここで、セパレータの目付 A (g/m^2)、比表面積 B (m^2/g)、及び厚み C (mm) の 3 つの要素に注目し、これらと自己放電特性 (試験後残存 SOC) との関係について調査する。

まず、セパレータ 12 d の目付 A と試験後残存 SOC との関係について調査する。図 3 は、表 1 の試験結果に基づいて、セパレータ 12 d の目付 A と試験後残存 SOC との関係を示したグラフである。図 3 からわかるように、必ずしも、セパレータ 12 d の目付を大きくすることによって、自己放電特性が良好になるとは言えない。

次に、セパレータ 12 d の比表面積 B と試験後残存 SOC との関係について調査する。図 4 は、表 1 の試験結果に基づいて、セパレータ 12 d の比表面積 B と試験後残存 SOC との関係を示したグラフである。図 4 からわかるように、必ずしも、セパレータ 12 d の比表面積を大きくすることによって、自己放電特性が良好になるとは言えない。

次に、セパレータ 12 d の (目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) と試験後残存 SOC との関係について調査する。図 5 は、表 1 の試験結果に基づいて、セパレータ 12 d の (目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) と試験後残存 SOC との関係、及び (目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) と内圧との関係を示したグラフである。(目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) と試験後残存 SOC との関係については、図 5 において、黒丸 (●) で表示している。図 5 より、(目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) の値を大きくするにしたがって、自己放電特性が良好になると言える。さらには、(目付 A \times 比表面積 B \times 厚み C) の値を 8.8 以上とすることで、良好な自己放電特性 (試験後残存 SOC

が25%以上)を得ることができると言える。これは、 $A \times B \times C \geq 8.8$ とすることで、電極間パスを十分に確保することができ、両極間を連結する導電パスの形成を抑制できたためと考えられる。

一方、(目付A×比表面積B×厚みC)と内圧との関係について調査すると、図5に白抜き三角(△)で示すように、(目付A×比表面積B×厚みC)の値を大きくするにしたがって、内圧が上昇してしまうことがわかる。この結果より、内圧の上昇を抑制するためには、目付A×比表面積B×厚みC)の値を15.2以下としないければならないと言える。

以上の結果より、 $8.8 \leq (\text{目付A} \times \text{比表面積B} \times \text{厚みC}) \leq 15.2$ の関係を満たすセパレータを用いることで、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することができると共に、内圧特性をも良好にすることができると言える。

比較例

上記の実施例1と比較して、セパレータのみが異なるアルカリ蓄電池を、比較例として作製した。具体的には、実施例1では、セパレータとして、第1抄紙ウェブ層12fと第2抄紙ウェブ層12gとが積層された不織布を用いたが、本比較例では、単層構造(第1抄紙ウェブ層のみ)の不織布を用いた点異なる。なお、本比較例のセパレータでは、目付A=75(g/m²)、比表面積B=0.75(m²/g)、厚みC=0.2(mm)、すなわち、 $A \times B \times C = 11.3$ としている。このような、本比較例にかかるアルカリ蓄電池について、実施例1と同様に試験を行い、残存SOCと内圧とを評価した。この結果を表2に示す。

[表2]

目付A (g/m ²)	比表面積B (m ² /g)	厚みC (mm)	A×B×C	残存SOC (%)	内圧 (MPa)
75	0.75	0.20	11.3	13	0.33

前述のように、実施例1では、 $8.8 \leq (\text{目付A} \times \text{比表面積B} \times \text{厚みC}) \leq 15.2$ の関係を満たすセパレータを用いることで、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することができた。ところが、本比較例では、表2に示すように、 $A \times B \times C$ が上記の関係を満たすセパレータ(具体的には、 $A \times B \times C = 11.3$)

を用いたにも拘わらず、試験後の残存SOCが13%にまで低下してしまい、自己放電特性が好ましくなかった。これは、本比較例では、セパレータとして単層構造の不織布を用いたためと考えられる。すなわち、単層の抄紙ウェブ層からなるセパレータは、複数の抄紙ウェブ層からなるセパレータに比して、正極と負極との電極間を連結してしまう導電パスが形成され易いためと考えられる。なお、内圧は0.33MPaとなり、内圧特性は良好であった。

以上の結果（実施例1及び比較例）より、セパレータとして、複数の抄紙ウェブ層を積層した不織布を用いたアルカリ蓄電池は、単層の不織布を用いた場合に比して、自己放電特性が良好となるといえる。これは、複数の抄紙ウェブ層を積層した不織布を用いることで、抄紙ウェブ層の層間において不連続面が多くなるため、両極間を連結する導電パスが形成され難くなるためであると考えられる。

実施例2

次に、正極の理論容量1Ahあたりの適切な電解液量(g)を調査するために、5種類のアルカリ蓄電池20を用意した。本実施例2のアルカリ蓄電池20は、図1に示すように、実施例1のアルカリ蓄電池10と同一の構造を有している。

本実施例2にかかる5種類のアルカリ蓄電池20は、注入した電解液量(g)のみが異なり、その他についてはいずれも同一としている。

具体的には、本実施例2では、表3に示すように、電解液量(g)をそれぞれ、正極の理論容量1Ahあたり、2.5g、3.0g、3.3g、3.5g、3.8gと異ならせた、5種類のアルカリ蓄電池20を作製した。なお、5種類のアルカリ蓄電池20では、いずれも、目付 $A=70\text{ (g/m}^2\text{)}$ 、比表面積 $B=0.8\text{ (m}^2\text{/g)}$ 、厚み $C=0.2\text{ (mm)}$ のセパレータ12d、すなわち、 $A\times B\times C=11.2$ のセパレータ12dを共通して用いている。また、これら5種類のアルカリ蓄電池20は、実施例1と同様に、いずれも電池容量が6.5Ahになるように作製している。

[表 3]

正極の理論容量1Ah あたりの電解液量 (g)	内圧 (MPa)	残存SOC (%)
2.5	0.34	23
3.0	0.42	34
3.3	0.49	31
3.5	0.53	33
3.8	0.95	30

(自己放電特性評価試験)

このような5種類のアルカリ蓄電池20について、それぞれ、実施例1と同一
 5 の条件で、自己放電特性評価試験を行った。その後、それぞれのアルカリ蓄電池20について、残存SOC(%)と内圧(MPa)を測定した。この結果を表3に示す。また、表3の試験結果に基づいて、正極12bの理論容量1Ahあたりの電解液量と試験後残存SOCとの関係、及び正極12bの理論容量1Ahあたりの電解液量と内圧との関係を図6のグラフに示す。

10 本実施例2でも、実施例1と同様に、試験後の残存SOCが25%以上のアルカリ蓄電池20を、自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池と評価した。また、内圧が0.6MPa以下のアルカリ蓄電池20を、内圧特性が良好なアルカリ蓄電池と評価した。

このような評価基準に基づいて、表3、図6に示す結果について考察すると、
 15 正極の理論容量1Ahあたりの電解液量を、3.0g、3.3g、3.5g、3.8gとした4種類のアルカリ蓄電池20(表中2~5段目)では、いずれも、試験後の残存SOCが25%以上となり、自己放電特性が良好であった。

これに対し、正極の理論容量1Ahあたりの電解液量を2.5gとしたアルカリ蓄電池20(表中最上段)では、試験後の残存SOCが23%となり、自己放電
 20 特性があまり好ましくなかった。これは、正極の理論容量1Ahあたりの電解液量が2.5gでは、充放電の繰り返しにより、電解液が正極活物質結晶格子間や電極の膨潤により生じた電極空間に取り込まれ、セパレータ12d中の電解液が不足してしまったためと考えられる。すなわち、セパレータ12d中の電解液が不足(液枯れ)したために、電解液に溶出した金属イオンがセパレータ12上に析出し易く

なり、両電極間を連結する導電パスが多数形成されてしまったと考えられる。

これらの結果より、正極の理論容量1 A hあたりの電解液量を3.0 g以上とすることにより、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することができると言える。

- 5 一方、内圧について調査すると、正極の理論容量1 A hあたりの電解液量を、
2.5 g、3.0 g、3.3 g、3.5 gとした4種類のアルカリ蓄電池20（表
中1～4段目）では、いずれも、内圧が0.6 MPa以下となり、内圧特性が良好
であった。これに対し、正極の理論容量1 A hあたりの電解液量を3.8 gとした
アルカリ蓄電池10（表中最下段）では、内圧が0.95 MPaと大きく上昇して
10 しまい、内圧特性が好ましくなかった。これは、正極の理論容量1 A hあたりの電
解液量を多くし過ぎたことにより、セパレータ12 dの通気度が大きく低下してし
まったためと考えられる。

- これらの結果より、正極の理論容量1 A hあたりの電解液量を3.5 g以下と
することにより、長期間にわたって、良好な内圧特性を維持することができると言
15 える。

 以上より、正極の理論容量1 A hあたりの電解液量を3.0 g以上3.5 g以
下とすることにより、長期間にわたって、良好な自己放電特性を維持することがで
きると共に、内圧特性をも良好にすることができると言える。

- 以上において、本発明を実施例1，2に即して説明したが、本発明は上記実施
20 例等に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用
できることはいうまでもない。

 例えば、実施例1，2では、セパレータについて、無水硫酸によるスルホン化
処理を行ったが、発煙硫酸によるスルホン化処理を行っても同様な効果を得ること
ができる。

- 25 また、実施例1，2では、スルホン化度の異なる2種類の繊維（具体的には、
ポリプロピレンとポリエチレン）を用いてセパレータを作成したが、セパレータを
構成する繊維は、これに限定されるものではない。例えば、スルホン化処理をした
1種類の繊維のみでセパレータを作成するようにしても良い。あるいは、スルホン

化度の異なる3種類以上の繊維で、セパレータを構成するようにしても良い。

また、実施例1, 2では、セパレータとして、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる分割型複合繊維を30重量%含有した不織布を用いているが、分割型複合繊維を構成する繊維の種類、含有率は、これに限定されるものではない。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンから少なくとも2種類を選択して分割型複合繊維を作成すれば良い。また、このような分割型複合繊維の含有率を30~50重量%の範囲とすることで、実施例1, 2と同等の効果を得ることができる。

また、実施例1, 2では、セパレータ12dを袋状として、その内部に正極12bを配置させた。しかしながら、このような形態に限定されるものではなく、セパレータ12dを単にシート状として、正極12bと負極12cとの間にセパレータ12dが介在するように積層しても良い。

また、実施例1, 2では、同一の抄紙ウェブ層（第1抄紙ウェブ層12fと第2抄紙ウェブ層12g）を積層して、セパレータ12dを作成した。しかしながら、積層する抄紙ウェブ層は同一である必要はなく、異質の抄紙ウェブ層（例えば、目付が異なる）を積層するようにしても良い。むしろ、異質の抄紙ウェブ層を積層したほうが、アルカリ蓄電池の特性を向上させることができるので好ましい。

具体的には、実施例1, 2のアルカリ蓄電池10, 20では、正極12b側に比して負極12c側から多くの導電析出物が析出するため、正極12b側に配置される第1抄紙ウェブ層12fに比して負極12c側に配置される第2抄紙ウェブ層12gの目付を大きくすることにより、効率良く導電パスの形成を抑制することができる。このように、セパレータ12dについて、選択的に抄紙ウェブ層（第2抄紙ウェブ層12g）の目付を大きくすることは、全ての抄紙ウェブ層（第1抄紙ウェブ層12fと第2抄紙ウェブ層12g）の目付を大きくする場合に比して、セパレータ12d全体の繊維密度の上昇を抑制することができる。このため、セパレータ12dの通気度の低下を抑制でき、ひいては、アルカリ蓄電池10の内圧上昇を抑制することができる。

また、実施例1, 2では、第1, 第2抄紙ウェブ層12f, 12gの2層を積

層して、セパレータ 1 2 d を作成した。しかしながら、積層する抄紙ウェブ層は 2 層に限定されるものではなく、複数層であればいずれでも良い。むしろ、積層する抄紙ウェブ層の数を増やすほど、両極間を連結する導電パスが形成されにくくなり、アルカリ蓄電池の自己放電特性を向上させることができるので好ましい。

- 5 また、実施例 1, 2 では、セパレータ 1 2 d として湿式不織布を用いたが、乾式不織布を用いても良い。

請求の範囲

1. 正極、負極、セパレータ、及びアルカリ性の電解液を備えるアルカリ蓄電池であって、

上記セパレータは、

5 複数の抄紙ウェブ層が積層された不織布からなり、

その目付をA (g/m^2)、比表面積をB (m^2/g)、厚みをC (mm) としたとき、 $8 \leq A \times B \times C \leq 15.2$ の関係を満たしてなるアルカリ蓄電池。

2. 請求項1に記載のアルカリ蓄電池であって、

10 前記セパレータをなす前記不織布は、

目付、比表面積、厚み、及びスルホン化度のうち少なくともいずれかについて異なる抄紙ウェブ層を複数有してなる

アルカリ蓄電池。

3. 請求項1または請求項2に記載のアルカリ蓄電池であって、

15 前記電解液の液量を、前記正極の理論容量1Ahあたり3.0 (g) 以上3.5 (g) 以下としてなる

アルカリ蓄電池。

4. 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池であって、

前記セパレータは、無水硫酸によるスルホン化親水処理が施されてなる

20 アルカリ蓄電池。

5. 請求項4に記載のアルカリ蓄電池であって、

前記抄紙ウェブ層は、少なくともスルホン化度の異なる2種類の繊維を有してなる

アルカリ蓄電池。

25 6. 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池であって、

前記複数の抄紙ウェブ層は、それぞれ、分割型複合繊維を30重量%以上50重量%以下含有してなる

アルカリ蓄電池。

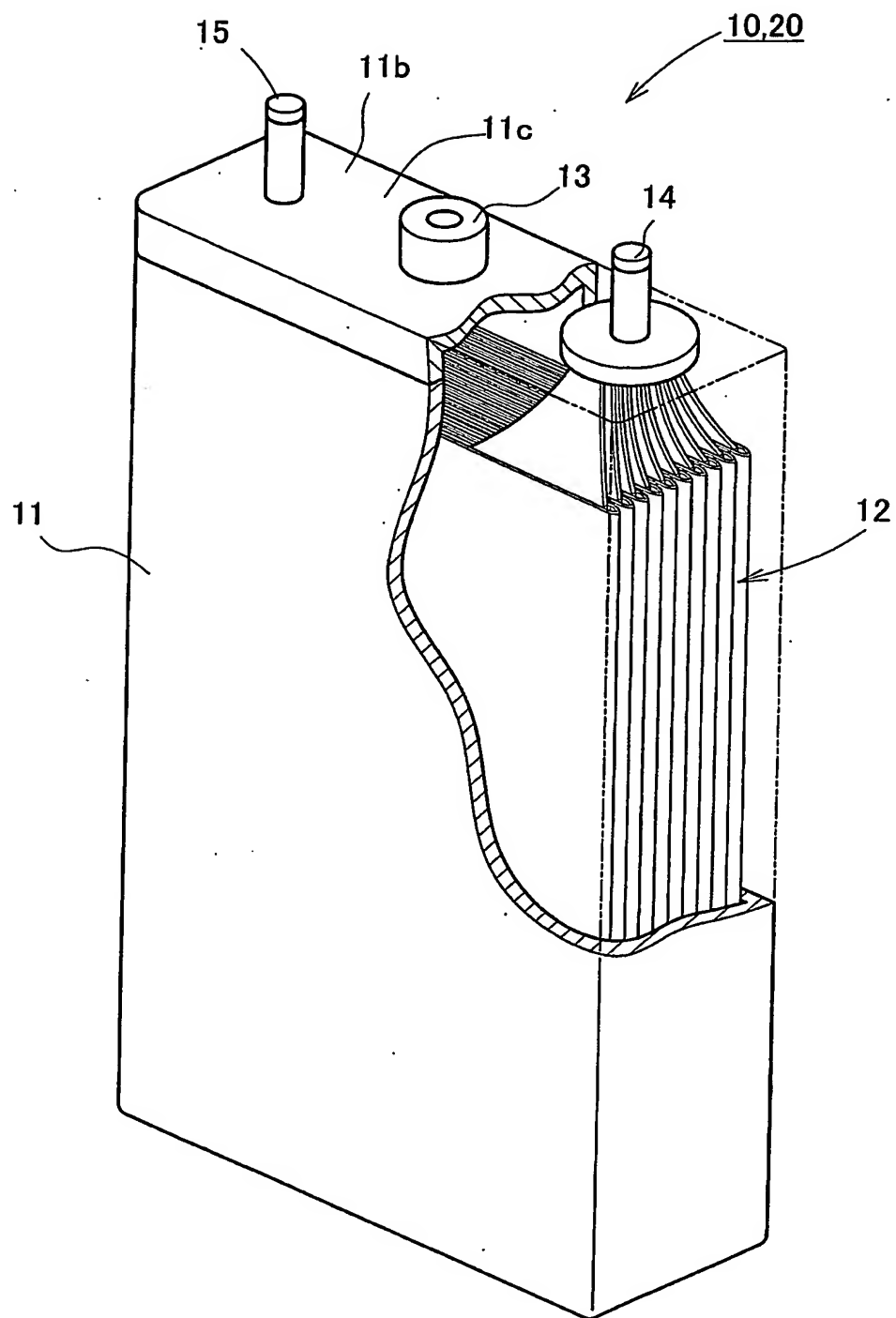
7. 請求項 6 に記載のアルカリ蓄電池であって、

前記分割型複合繊維は、

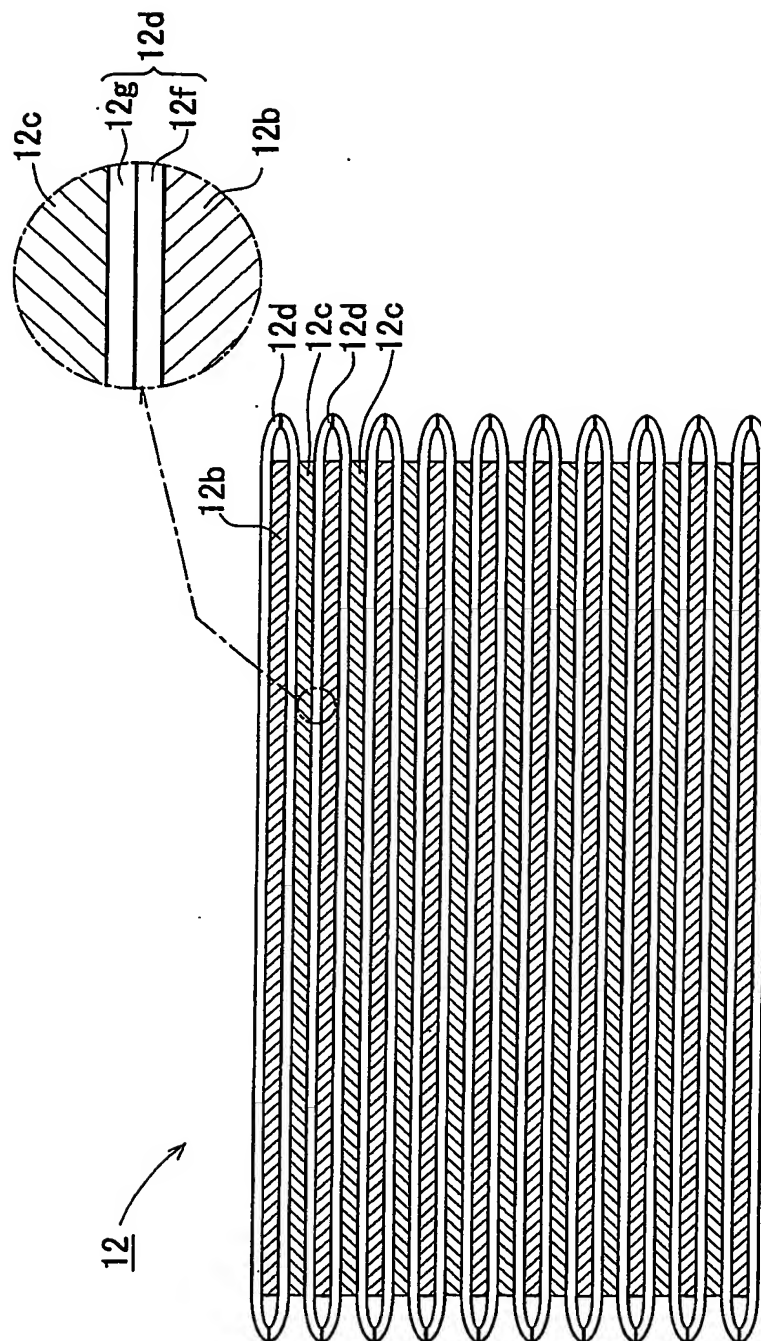
ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンから選択した少なくとも 2 種類の繊維からなる

5 アルカリ蓄電池。

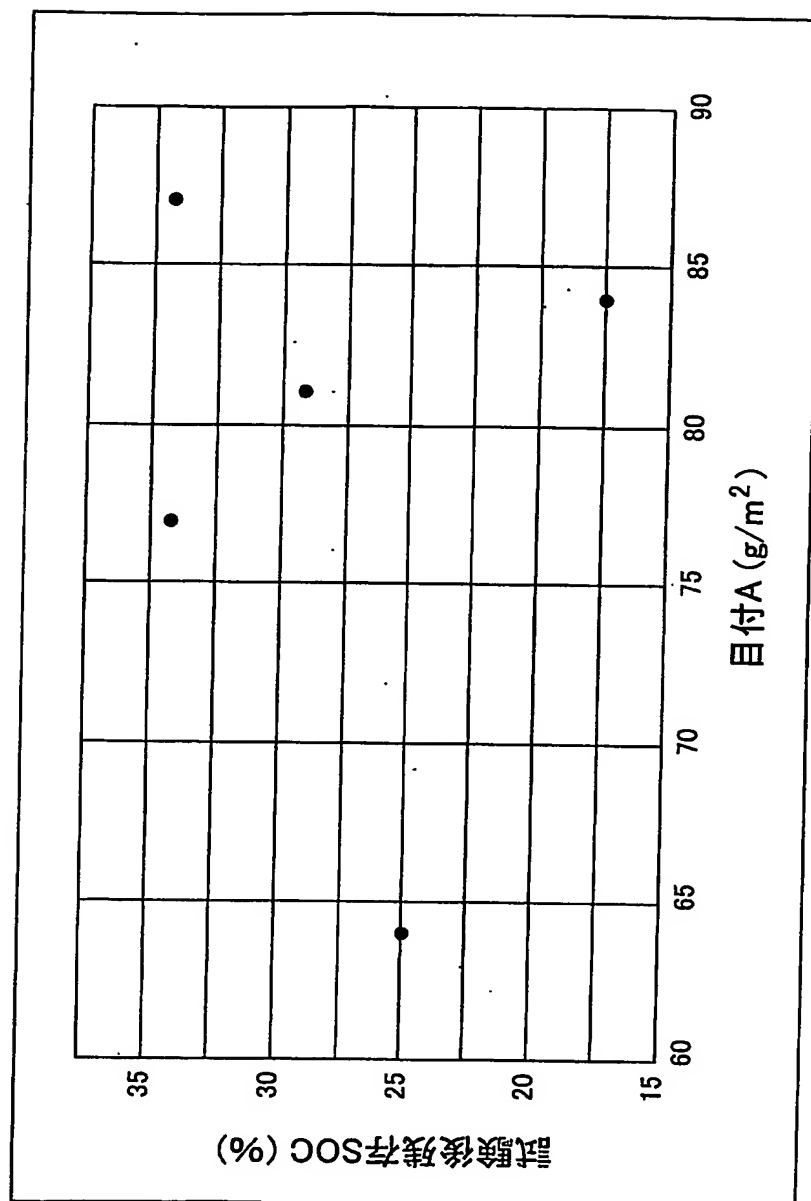
第1図



第2図

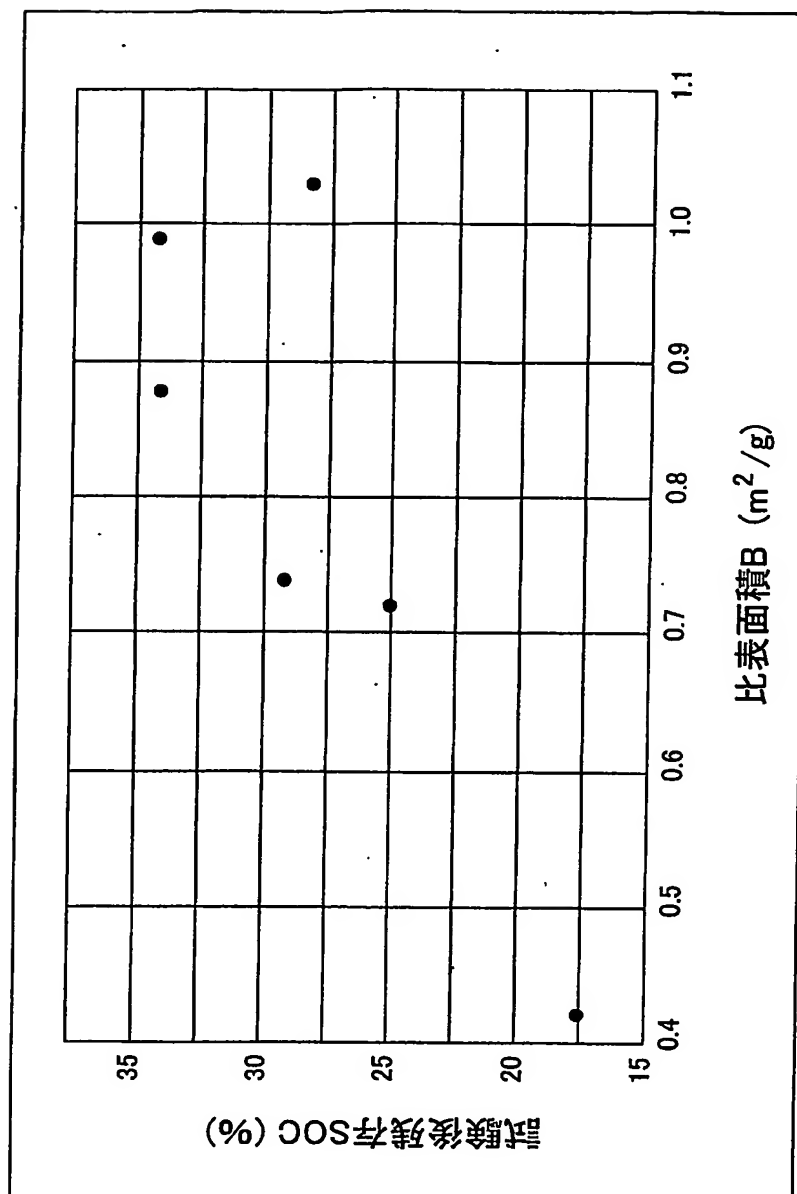


第3図

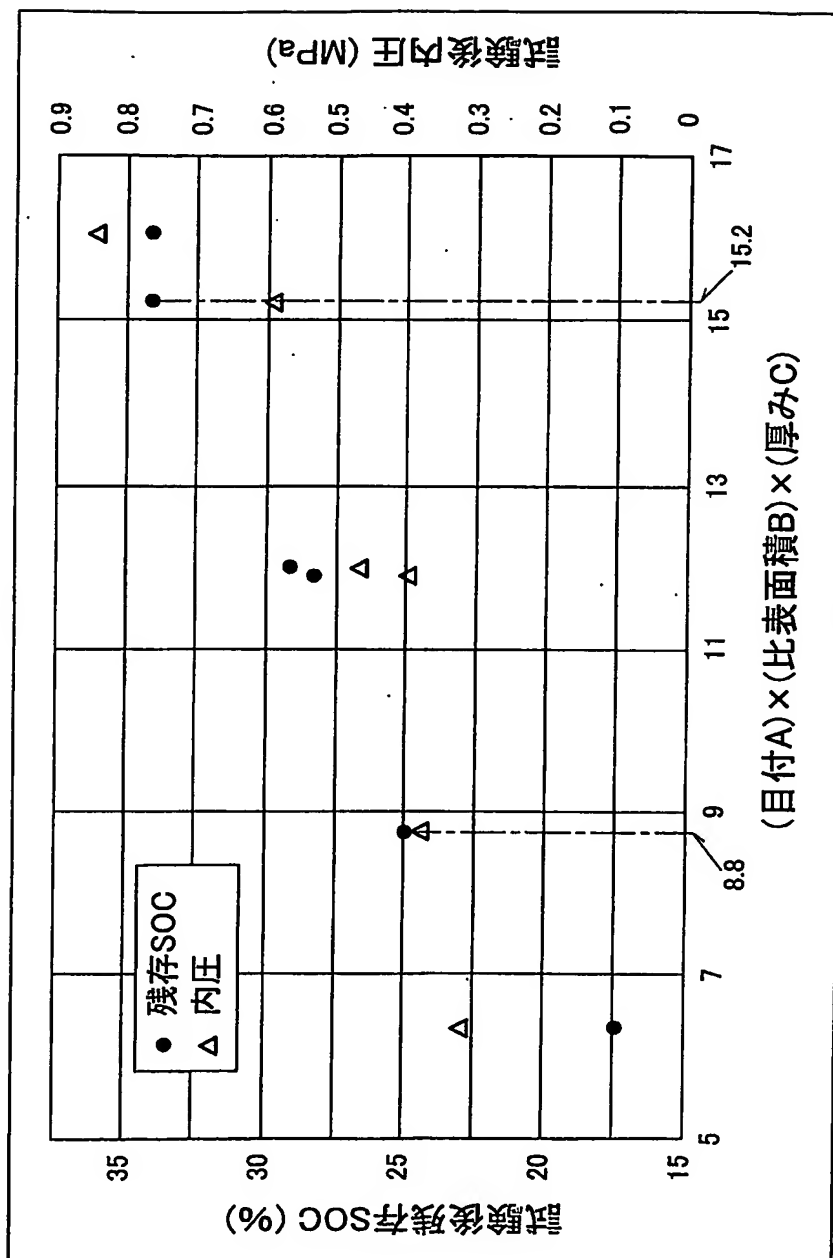


4/6

第4図

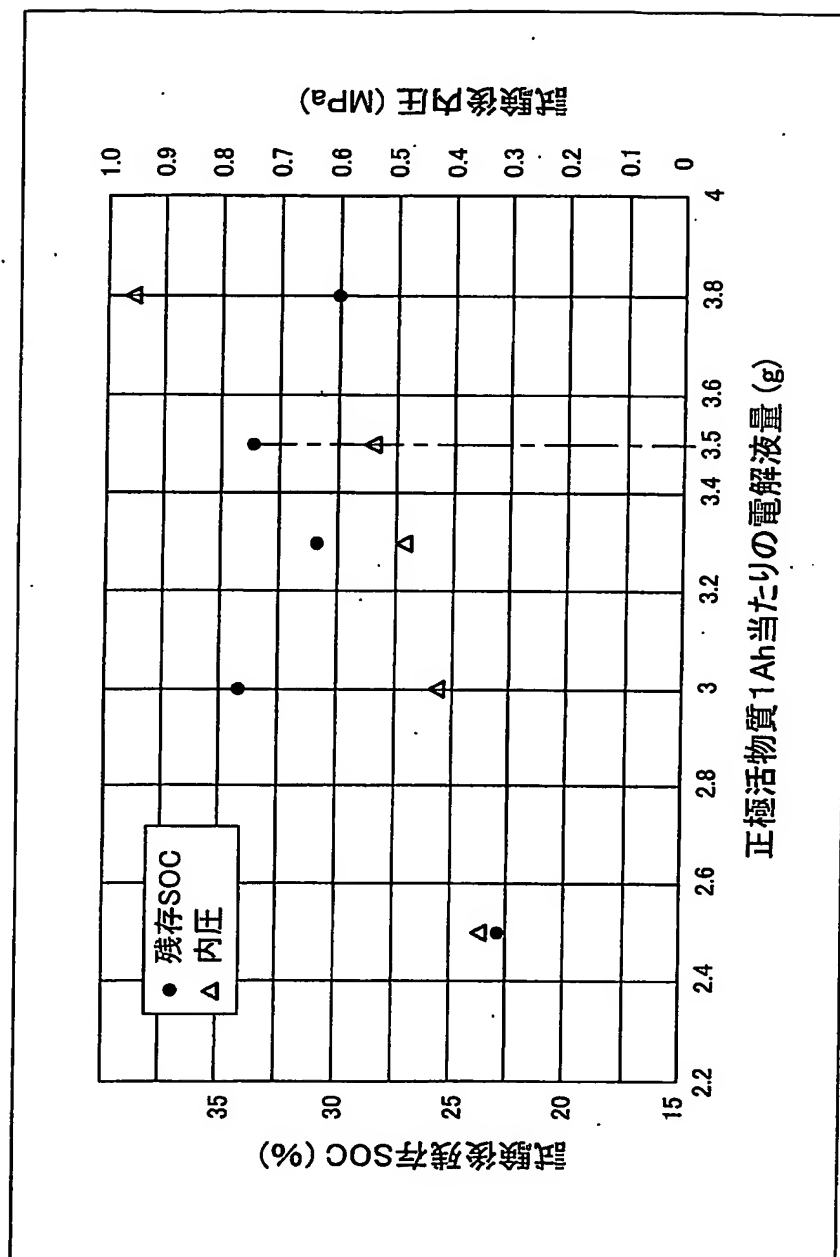


第5図



6/6

第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M2/16, 10/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M2/16, 10/24Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-315472 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims 1 to 14; example 2 & WO 99/25038 A1	1 4-7 2, 3
Y A	JP 2000-100410 A (Oji Paper Co., Ltd.), 07 April, 2000 (07.04.00), Examples 4, 5 (Family: none)	1, 2, 4-7 3
Y A	JP 11-135096 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. Nos. [0026] to [0028], [0042] to [0049] (Family: none)	1, 2, 4-7 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2005 (22.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-89967 A (Nippon Sheet Glass) Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Examples 1 to 3; comparative example 1 (Family: none)	1, 2, 4-7 3
Y A	JP 2001-273879 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Examples 1, 3 to 5; comparative example 1 (Family: none)	1, 2, 4-7 3
Y	JP 11-144698 A (Miki Tokushu Seishi Kabushiki Kaisha), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims 1 to 7; examples (Family: none)	4, 5
Y	JP 7-134979 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 May, 1995 (23.05.95), Claims 1, 2; examples (Family: none)	4, 5
A	JP 2001-319682 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claim 1; examples & EP 1154507 A2 & US 2002/22179 A1	3
A	JP 2000-268875 A (Toshiba Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Par. No. [0055] (Family: none)	3